

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭58—1031

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 B 41/00

識別記号

庁内整理番号  
7537—4K

④ 公開 昭和58年(1983)1月6日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 3 頁)

④ 含ゲルマニウム岩石中よりゲルマニウムを回収する方法

2号

① 特 願 昭56—99001

② 出 願 昭56(1981)6月25日

⑦ 発 明 者 林宏

名古屋市千種区田代町鹿子殿81  
番地の985鹿子殿第2住宅2棟1

⑦ 発 明 者 上野浩

名古屋市中川区富田町千音寺字  
烏帽子259—23

⑧ 出 願 人 工業技術院長

⑨ 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験  
所長

明 細 書

1. 発明の名称

含ゲルマニウム岩石中よりゲルマニウムを回収する方法

2. 特許請求の範囲

含ゲルマニウム岩石微粉碎物を硝酸、フッ化水素酸および硫酸とともにおだやかに加熱を行ないケイ酸を完全に除いた溶液に水酸化ナトリウムを加えてPH7.0に調整後、沈殿を分離し母液を陰イオン交換樹脂柱に通した後、水酸化ナトリウム溶液でゲルマニウムを溶出させることを特徴とする含ゲルマニウム岩石中よりゲルマニウムを回収する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は含ゲルマニウム岩石よりゲルマニウムを効率よく回収する方法に関するものである。

ゲルマニウムは火成岩中に存在し、平均100ppm前後含まれているが、風化岩石中には0.5%位のゲルマニウムを含むものも存在する。また石炭、亜炭中にも微量含まれており、石炭灰中には数%に

達することもある。従来ゲルマニウムの製錬法としては、四塩化ゲルマニウムとして蒸溜する方法が最良で一般に採用されている。適当な精溜塔を用い、塩素を通じながら蒸溜し、留出した四塩化ゲルマニウムは冷水中に捕集する。

本発明者は風化岩石からゲルマニウムを純粋に回収する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果イオン交換法により岩石中よりゲルマニウムを高収率で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、含ゲルマニウム岩石微粉碎物を硝酸、フッ化水素酸および硫酸とともにおだやかに加熱を行ないケイ酸を完全に除いた溶液に水酸化ナトリウムを加えPH7.0に調整すると、鉄、アルミニウム等の水酸化物の沈殿を生ずる。この沈殿を分離した母液を陰イオン交換樹脂柱で処理した後、水酸化ナトリウム溶液で溶離させることにより純粋なゲルマニウムを回収することができた。

本発明において鉄、アルミニウム等の水酸化物の沈殿分離方法としては母液または遠心分離など

が適宜用いられる。

本発明で用いられる陰イオン交換樹脂としてはアンバーライトIRA400(商品名, 米国ローム・アシド・ハース社製), ダウエックスノーマル(商品名, ダウケミカル社製)などが例としてあげられる。

上記陰イオン交換樹脂としてはCl型よりOH型を用いるのが好ましい。OH型樹脂柱にはゲルマニウムを完全に吸着できるが, Cl型では吸着が不完全になる。溶離液としては水酸化ナトリウム溶液でよいが, 濃度により溶出状態が異なる。 $\text{GeO}_2$ として5%を吸着させた樹脂の溶出実験の結果を第1図および第2図に示した。溶出量はカラム体積(CV)単位で表わしてある。この溶出液はゲルマニウム酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ )である。

本発明によれば含ゲルマニウム岩石中よりゲルマニウムを高純度でかつ高収率で回収することができ, また経済的であり, 工業的回収方法として好適である。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明す

る。

#### 実施例

$\text{GeO}_2$  0.44%含有の火成岩風化岩石1gを白金蒸発皿に採取し, フッ化水素酸10ml, 硝酸10mlおよび硫酸10mlを加え, 砂浴上でおだやかに加熱を行ないケイ酸を完全に除去する。その溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えてPHを7.0に調整し, 鉄, アルミニウム等の水酸化物の沈殿を作り, 沈殿を分離する。沈殿分離した母液を, あらかじめ4N水酸化ナトリウム溶液および蒸留水で洗浄した陰イオン交換樹脂ダウエックスノーマル(樹脂量10ml)のOH型樹脂柱に流し, 蒸留水100mlで樹脂柱を洗浄後, 2N水酸化ナトリウム溶液20mlを流しゲルマニウムを溶出させた。

溶離液としては0.5N水酸化ナトリウムでは120ml, 1N水酸化ナトリウムでは50ml, 4N水酸化ナトリウム溶液では6mlで十分である。この際の回収率は98%であつた。なお樹脂柱には交換能力一杯までゲルマニウムを吸着させることができるので経済的である。

#### 4 図面の簡単な説明

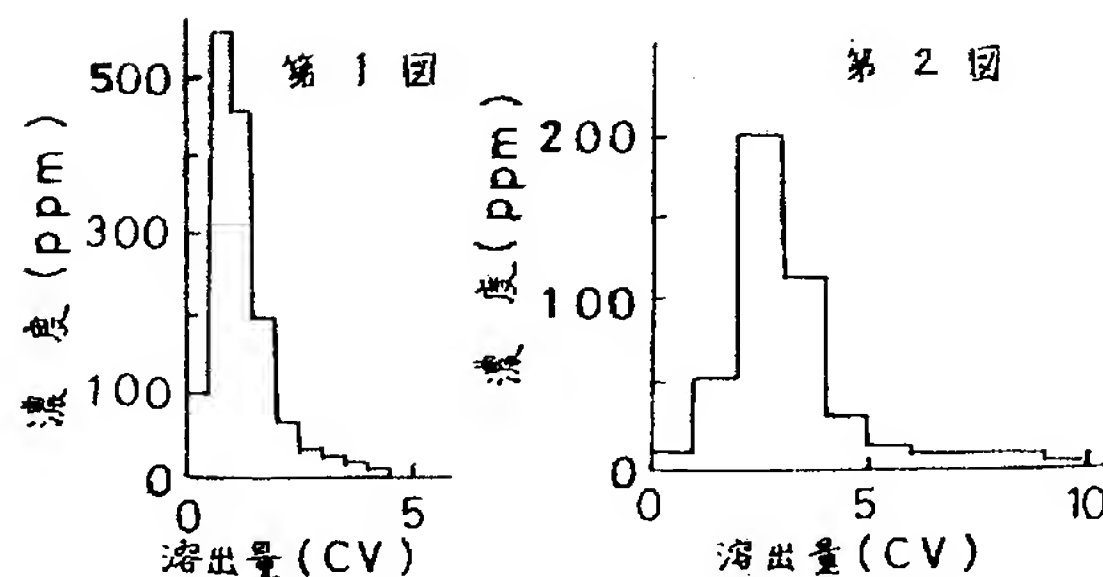
第1図はOH型陰イオン交換樹脂柱ダウエックスノーマル(樹脂量10ml)を用い, 2N水酸化ナトリウム溶液で溶離した結果を, 第2図は同上樹脂柱を1N水酸化ナトリウム溶液で溶離した結果を示し, 横軸は溶出量, 縦軸は溶出液の濃度である。なお溶出量はカラム体積(CV)単位で, 濃度は $\text{ppm GeO}_2$ で表わしてある。

特許出願人 工業技術院長 石坂 誠一

指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験所長

犬 飼 鑑

図面の浄書(内容に変更なし)



手 続 補 正 書 ( 方 式 )

56名技特第 2 / 9 号  
昭和56年 / 2 月 9 日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第9900 / 号

2. 発明の名称

含ゲルマニウム岩石中よりゲルマニウムを回収する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

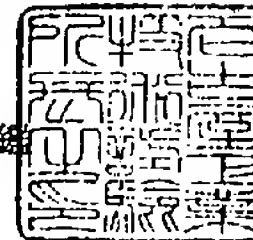
住所(〒100)東京都千代田区護国寺 / 丁目3番 / 号  
コウギヨウギジュツインチヨウ イシ サカ セイ イチ  
氏名( / / 4 )工業技術院長 石 坂 誠 一

4. 指定代理人

住所(〒462)名古屋市北区平手町 / 丁目 / 番地

氏名( 0033 )工業技術院名古屋工業技術試験所長

大 飼



5. 補正命令の日付 昭和56年 / 1 月 5 日

6. 補正の対象

「図面」

7. 補正の内容

「明細書(図面)の浄書(内容に変更なし)」

**PAT-NO:** JP358001031A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 58001031 A  
**TITLE:** METHOD FOR RECOVERING  
GERMANIUM FROM GERMANIUM-  
CONTAINING ROCK  
**PUBN-DATE:** January 6, 1983

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HAYASHI, HIROSHI	
UENO, HIROSHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A

**APPL-NO:** JP56099001  
**APPL-DATE:** June 25, 1981

**INT-CL (IPC):** C22B041/00

**US-CL-CURRENT:** 423/98

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To recover pure Ge from Ge-contg. rock in high yields by treating the finely ground Ge-rock with acids and alkalis, removing silicic acids and metallic hydroxides, subjecting the filtrate thereof to an ion exchange treatment then

eluting Ge with an NaOH soln.

CONSTITUTION: Nitric acid, hydrogen fluoride and sulfuric acid are added to finely ground weathered rock such as igneous rock contg. Ge and these are gently heated, then silicic acids are thoroughly removed. NaOH is added to such soln. to control pH to 7.0, and to precipitate hydroxides of such as iron and Al. The filtrate separated from such precipitates is passed through an anion exchange resin column of OH type or the like, whereby Ge is adsorbed. After the resin column is washed with distilled water, an aq. NaOH soln. is flowed to elute Ge. According to this method, Ge is recovered industrially with high purity and high yield from the Ge-contg. rock.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio